

XI-102 – PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ALGAS ARRIBADAS UTILIZANDO PRÉ-HIDRÓLISE BÁSICA

Fernanda Karolina Oliveira de Araújo⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Mestre e doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor e pesquisador do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽¹⁾: Rua Profa. Edite Brandão Nogueira, 82, Ed. Carrara, Ap. 802 – Jatiúca – Maceió-AL – CEP: 57.036-750 – Brasil – Tel: +55 (82) 99813-7607 – e-mail: araujofernanda.ko@gmail.com

Endereço⁽²⁾: Av Lourival Melo Mota, s/n, Centro de Tecnologia/UFAL – Tabuleiro do Martins – Maceió-AL – CEP 57.072-900 – Brasil – Tel: +55 (82) 3214-1860 – e-mail: eduardo.lucena@ctec.ufal.br

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver e melhorar uma metodologia para produção de hidrogênio a partir da biomassa de algas marinhas arribadas usualmente encontradas no litoral alagoano. Para a produção de hidrogênio a partir de algas arribadas utilizou-se reatores anaeróbios operados em batelada com agitação de 120 rpm, temperatura de $35 \pm 1^\circ\text{C}$ e pH inicial na faixa de 7 a 8. Avaliou-se o efeito do pré-tratamento básico com hidróxido de sódio (NaOH) diluído a diferentes concentrações (1%, 1,5% e 2%) na quantificação de hidrogênio gerado. A partir dos parâmetros acima mencionados, houve uma maior produção de hidrogênio de 5,46 mL H_2/gSSV pelo reator com pré-tratamento básico diluído a 1%. A variação de pH foi verificada no reator bruto, que sofreu uma variação de 8,04 a 5,75 no final do processo, o que pode ser justificado devido ao processo de fermentação anaeróbia por microrganismos acidogênicos. A quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos nas amostras líquidas dos reatores foi maior nos reatores brutos (sem pré-tratamento) com uma DQO média de 868,28 mg/L para esse reator. Seguido, em ordem decrescente pelos reatores diluídos a 2%, 1,5% e 1% com DQO média de 394,22 mg/L, 263,06 mg/L e 206,17 mg/L respectivamente. Portanto, o processo se verificou eficiente quanto à quantidade de biomassa disponível no meio aquoso e à máxima taxa de produção de hidrogênio no reator com pré-hidrólise básica diluído a 1%, que consequentemente teve a maior produção específica de hidrogênio dentre os reatores estudados.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogênio, Algas, Pré-tratamento, Lodo, Digestão Anaeróbia.

INTRODUÇÃO

O hidrogênio vem sendo estudado como fonte alternativa de energia em substituição aos combustíveis fósseis. Isso porque, na sua combustão há geração principalmente de vapor d'água e por seu conteúdo energético ser aproximadamente 2,5 vezes maior do que qualquer combustível fóssil. Além dessas vantagens, o hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes renováveis, tais como os diversos tipos de resíduos industriais e domésticos ricos em carboidratos. Segundo Zan (2010), vantagens do hidrogênio são dadas devido à redução de emissão dos poluentes na atmosfera, superior velocidade de combustão, apresentar célula combustível mais operativa do que motor a combustão interna e por ser um recurso ilimitado e com poder de diminuir a 50% a emissão de CO_2 na atmosfera, se tornando assim um combustível renovável. No quesito das algas, elas são de extrema importância para o ambiente marinho, já que servem de alimento para seres vivos com algumas espécies de peixes e tartarugas. Porém, o crescimento desordenado de algas provocado por fatores físicos (temperatura, luz), químicos (pH, nutrientes, salinidade), dinâmicos (ação das ondas, correntezas) e biológicos (epifitismo, herbivoria, competição) (YARISH et al., 1990; LOBBAN & HARRINSON, 1995) faz com que se acumulem nas faixas de areia das praias, e o fenômeno natural se torna incômodo quando aliado à poluição, fazendo com que forte odor seja exalado das plantas, como é o caso da orla maceioense. É comum a remoção destas algas para um posterior descarte, por empresas de limpeza urbana, por isso, a proposta desse trabalho visa aproveitar essas algas direcionadas ao descarte, para produzir energia renovável limpa utilizando reatores anaeróbios em batelada inoculados com lodo proveniente de reatores UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*)

coletado em uma estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE). O que a caracteriza como uma inovação tecnológica, comparada aos demais estudos de digestão anaeróbia encontrados na literatura, uma vez que a obtenção do hidrogênio foi obtida através do pré-tratamento químico da biomassa das algas arribadas a partir da pré-hidrólise básica utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) diluído a diferentes concentrações. Portanto, o produto obtido pelo projeto pode ser denominado como hidrogênio ou biohidrogênio podendo atuar na diminuição da emissão de CO₂ por fontes móveis ou pontuais que utilizam combustíveis fósseis em seu processo contribuindo para o efeito estufa. E, seu resíduo pode ser reaproveitado como biofertilizante, diminuindo o impacto ambiental que seria gerado através da disposição direta em aterro sanitário. O que caracteriza o produto como uma energia renovável limpa.

OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e melhorar uma metodologia para produção de hidrogênio a partir de algas marinhas arribadas encontradas no litoral do estado de Alagoas. A produção de biocombustíveis já foi exaustivamente estudada em escala de bancada e atualmente já se está estudando a produção do hidrogênio a partir de resíduos agroindustriais e biomassa. No entanto, este trabalho envolveu uma etapa para a produção de hidrogênio a partir de uma biomassa ainda não estudada somada com componentes e condições operacionais, ainda não aplicadas, em um reator em escala demonstrativa. A inovação está na mudança de parâmetros: onde foi realizado o pré-tratamento da biomassa a partir da pré-hidrólise básica com solução de NaOH diluída a diferentes concentrações (1%, 1,5% e 2%).

METODOLOGIA UTILIZADA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO

Visando o desenvolvimento sustentável, diante da consciência de que o planeta possui recursos finitos, busca-se por fontes alternativas de energia que possam competir e/ou substituir a utilização de combustíveis fósseis (CHEN et al. 2006). O hidrogênio trata-se de uma fonte de energia renovável, onde a queima direta do biocombustível em ação com o oxigênio libera uma grande quantidade de energia e como único resíduo a água, minimizando os impactos ambientais que causam o efeito estufa, diferentemente de resíduos provenientes da queima de combustíveis fósseis. A biomassa utilizada neste trabalho para avaliar a produção de hidrogênio em reatores operados em batelada, são as algas arribadas. Foram colhidas algas arribadas no bairro da Ponta Verde no litoral do município de Maceió-AL, onde são amplamente encontradas. Essas algas foram lavadas para a retirada do excesso de sais, areia e outros possíveis detritos encontrados em praias que poderiam interferir nos resultados do experimento, como plásticos, vidros e folhas secas. O processo foi repetido até que se obtivesse a menor quantidade possível dos fatores mencionados. Em seguida, as algas lavadas foram dispostas em sacolas de plástico pretas, e congeladas em um freezer até que se iniciasse a montagem do experimento. A revisão bibliográfica sobre a produção biológica de hidrogênio a partir de algas arribadas e o artigo base para a execução deste trabalho é Cui e Shen (2012).

MONTAGEM DO EXPERIMENTO

Para a realização do experimento, foi necessário fazer o pré-tratamento do inóculo, assim como o pré-tratamento da biomassa a ser utilizada como fonte de energia pelos microrganismos acidogênicos. O pré-tratamento é a ferramenta que objetiva quebrar o escudo de lignina e romper a estrutura cristalina da celulose, tornando-a mais acessível ao ataque enzimático, possibilitando a conversão do substrato em açúcares solúveis, que poderão ser utilizados pelos microrganismos de forma direta para a produção de hidrogênio (MOSIER et al., 2005; FAN et al., 2005; CUI & SHEN, 2012). As algas foram descongeladas e dispostas à secagem durante 48h em estufa, à temperatura de 50°C, para a obtenção da massa seca. Após esse período, foi realizado o pré-tratamento mecânico, triturando as algas secas em um liquidificador (TAN & LEE, 2015). Com a redução do tamanho das partículas, aumenta-se a área superficial do substrato, o que facilita a ação dos microrganismos no processo fermentativo. Em seguida, foi feito o pré-tratamento químico das algas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 1%, 1,5% e 2% (HARGREAVES et al., 2013). Onde cada 1g de alga seca corresponde a 40 mL de solução NaOH. Então, para um reator de 100 mL com volume reacional de 90 mL – sendo 45 mL retirados para posterior avaliação do efeito do pré-tratamento básico para produção de hidrogênio

– foram utilizados 2,25g para 90 mL de solução de algas e NaOH. Resultando em um volume reacional de 50 mL, sendo 10% correspondente ao inóculo. O inóculo utilizado no experimento é proveniente de lodo de reatores UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) coletado em uma estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE) do residencial Cidade Jardins localizado no município de Maceió-AL. O pré-tratamento do inóculo se fez necessário, para inibir a presença de microrganismos produtores de metano, as arqueas metanogênicas, que para tal, utilizam como fonte de energia o hidrogênio produzido durante a digestão anaeróbia. O inóculo foi tratado termicamente, disposto em uma placa aquecedora dentro de uma capela, até que se atingisse a temperatura de 90°C, mantendo-o em temperatura constante por 15 min (MAINTINGUER et al., 2011). Em seguida resfriou-se o inóculo com gelo e mantas térmicas até atingir a temperatura ambiente de 25°C, com o intuito de realizar um choque térmico e inibir a presença das arqueas metanogênicas que sob temperaturas termofílicas têm a membrana rompida. Já os microrganismos acidogênicos produtores de hidrogênio esporulam, e sob condições favoráveis são capazes de retomar o metabolismo (CHERNICHARO, 2007).

OPERAÇÃO DOS REATORES ANAERÓBIOS SOB EFEITO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS

As amostras obtidas após o tratamento mecânico e químico da biomassa foram utilizadas em reatores anaeróbios operados em batelada de 100 mL, com volume reacional de 50 mL. O substrato foi disposto nos reatores intitulados como bruto (sem pré-tratamento químico) e com pré-tratamento de hidróxido de sódio (NaOH) diluído de 1%, 1,5% e 2% para se testar qual concentração de base resultaria em uma maior taxa de produção de hidrogênio. Cada reator foi feito em duplicata, totalizando 8 reatores. A proporção de substrato colocada nos reatores foi de 2,5% m/V, ou seja, 1g de alga seca para 40 mL de meio reacional, resultando em 1,25g de alga seca para 50 mL de volume reacional. Onde a concentração de algas secas de 2,5% m/V escolhida foi para analisar o potencial de algas arribadas na produção de hidrogênio, mesmo que em baixa concentração. O volume reacional foi composto de 45 mL de solução de NaOH diluído e 5 mL de inóculo (10% de inóculo), sendo o lodo adicionado aos reatores após o tempo de exposição ao pré-tratamento básico a temperatura ambiente. O pH do meio logo após a pré-hidrólise básica, estava na faixa de 8 a 14 e foi corrigido para a faixa de 7 a 8 com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄). O pH nesta faixa sugere que a base está reagindo com o ácido, descontinuando assim a ação do pré-tratamento. Após o ajuste de pH foi retirada uma amostra de cada reator para o estudo da demanda química de oxigênio (DQO) da biomassa com e sem pré-tratamento químico. A anaerobiose foi estabelecida com a substituição de todo o ar atmosférico presente no *headspace* dos reatores pelo borbulhamento de nitrogênio durante 1 min. Os reatores foram hermeticamente fechados com rolha de borracha de butila e lacre de alumínio, o que impossibilitou o vazamento dos gases produzidos, depois disso, foram dispostos em uma incubadora rotativa *shaker* a 120 rpm, e temperatura mesofílica (35±1°C). As análises físico-químicas realizadas durante o trabalho foram: pH e demanda química de oxigênio (DQO). Os parâmetros escolhidos nesse projeto como concentração das bases, pH inicial, temperatura, rotação da incubadora, proporção de substrato e de inóculo foram adotados com base nos experimentos de Hargreaves et al. (2013) e Cui e Shen (2012). Realizou-se a cromatografia gasosa durante 19 dias e 14 dias seguintes às partidas dos reatores, para os reatores intitulados como bruto e com pré-tratamento de NaOH diluídos a 1%, 1,5% e 2%, respectivamente, utilizando-se o cromatógrafo GC-2010 Plus da Shimadzu. Após os procedimentos realizados foi possível obter a produção específica de hidrogênio de cada reator, e consequentemente, a concentração do melhor tipo de pré-tratamento utilizado, alcançando um conjunto de condições operacionais que busca melhorar o rendimento do hidrogênio obtido através da biomassa de algas arribadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle Ambiental no Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

RESULTADOS OBTIDOS

O efeito do pré-tratamento básico para a produção de hidrogênio se verificou eficiente, uma vez que todos os reatores produziram o gás em diferentes quantidades e assim pôde ser avaliado qual concentração de NaOH foi mais efetiva para a produção de hidrogênio. A relação de hidrogênio produzido e acumulado no *headspace* do reator em mol no tempo variando em dias, pode ser verificada na Figura 1. O reator bruto (sem pré-tratamento químico), dentre os demais reatores com diferentes concentrações de NaOH foi o que mais demorou a alcançar uma estabilidade da taxa de hidrogênio máxima produzida pelo reator, por isso, a leitura de seu cromatograma com a ajuda do cromatógrafo teve de ser estendida por mais dias.

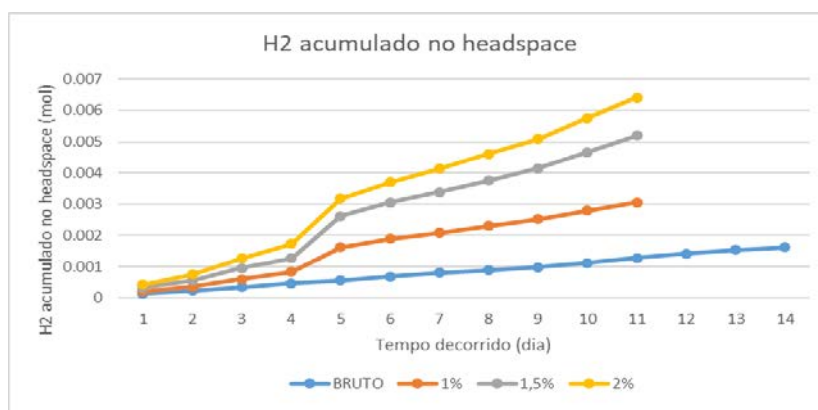


Figura 1: Produção de hidrogênio em mol por dia em cada reator.

A produção específica de hidrogênio por reator foi obtida através da relação entre a taxa máxima de hidrogênio produzida pelo reator (mL H₂) e a quantidade de sólidos suspensos voláteis contidos no inóculo (gSSV). A taxa máxima de produção de hidrogênio foi avaliada segundo o modelo de Gompertz, e na Figura 2 podemos verificar os resultados, sendo o reator com concentração de NaOH diluído a 1% o mais eficiente, com produção específica de 5,46 mL H₂/gSSV.

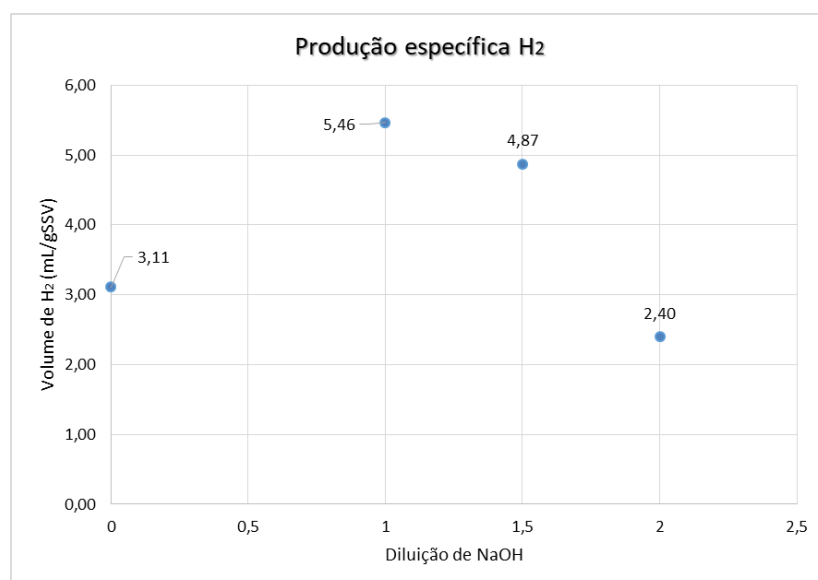


Figura 2: Produção específica de hidrogênio em cada reator.

O pH inicial de cada amostra, diluída a diferentes concentrações, com a adição do inóculo se tornou altamente básico, então, se fez necessária a correção, de forma a maximizar a produção de hidrogênio por organismos acidogênicos e inibir demais organismos hidrogenotróficos que, apesar do pré-tratamento do inóculo, pudessem ainda estar presentes no meio aquoso. Os resultados obtidos da variação de pH se encontram na Figura 3, tendo sido avaliado o pH do efluente para o reator bruto (sem pré-tratamento), confirmando a diminuição do pH do meio devido à ação dos microrganismos acidogênicos na produção de hidrogênio.

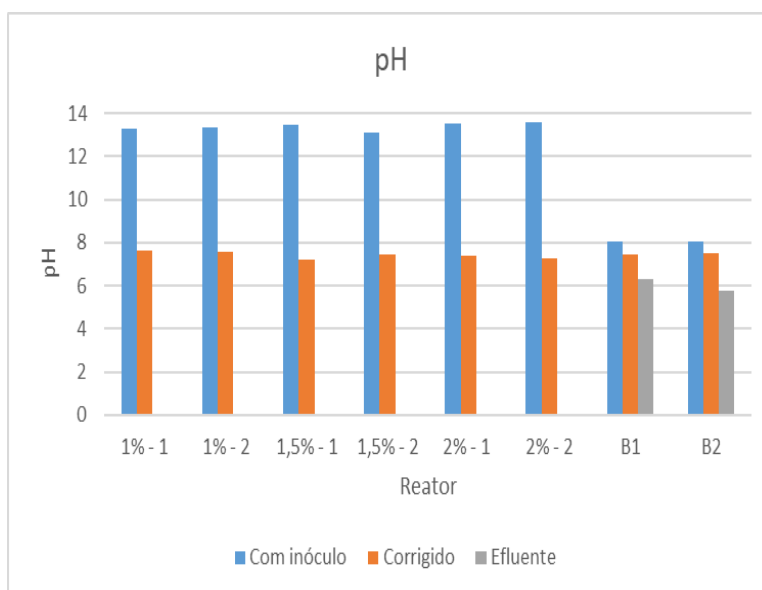


Figura 3: Relação da variação de pH em cada reator.

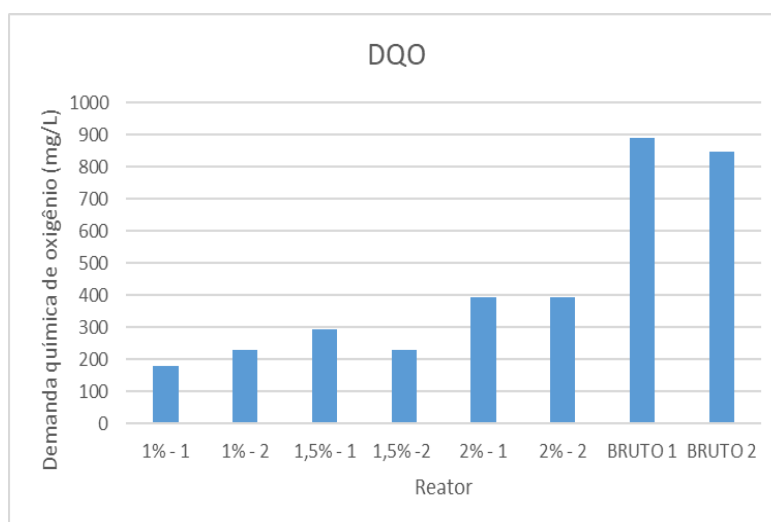


Figura 4: Relação da demanda química de oxigênio em cada reator no início do experimento.

A quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos nas amostras líquidas dos reatores apresentou maiores resultados nos reatores brutos, e seguiu em ordem decrescente pelos reatores com NaOH diluídos a 2%, 1,5% e 1%.

CONCLUSÕES

Portanto, o processo se mostrou eficiente ao relacionar a quantidade de biomassa disponível no meio aquoso e à máxima taxa de produção de hidrogênio. O reator mais eficiente foi o reator com pré-hidrólise básica diluído a 1%, que teve a maior produção específica de hidrogênio dentre os demais reatores analisados. Na Figura 5 é feita uma análise de produção de hidrogênio em escala real, a partir dos resultados obtidos em laboratório com os reatores em escala de bancada. A proporção é de 5:1, onde para cada tonelada de alga arribada, um reator com pré-hidrólise básica diluído a 1% consegue ter uma produção específica de aproximadamente 5.000 L H₂/gSSV.

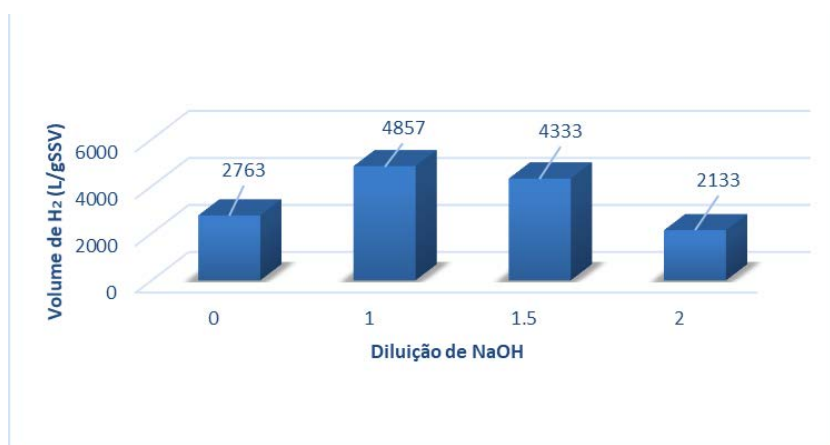


Figura 5: Produção específica de H₂ por ton de alga.

Recomenda-se em estudos futuros, uma análise de viabilidade econômica para estimar o custo da aplicação deste resultado em escala real. Para que seja amplamente utilizado, de forma a agregar o uso da energia limpa, como alternativa, ao uso desenfreado dos combustíveis fósseis, que além de configurarem ser um recurso de fonte limitada, causa um grande impacto ambiental não somente a nível local, mas mundial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CABRAL, A. C. *et al.* Hydrogen an energy source for the future. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 3, p. 128-135, 2014.
2. CHEN, W. H. *et al.* Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 15, p. 2170-2178, 2006.
3. CHERNICHARO, C. A. L.; *Anaerobic reactors*. IWA publishing, 2007.
4. CUI, M.; SHEN, J.; *Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 1, p. 1120-1124, 2012.
5. FAN, Y. T. *et al.* Biohydrogen-production from beer lees biomass by cow dung compost. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, n. 5, p. 493-496, 2006.
6. MOSIER, N. *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.
7. NETO, R. L.; MOREIRA, J. R. S.; *Generation and burning of hydrogen gas obtained through electrolysis process*, 2007.
8. ZAN, G, F, F; *Hidrogênio, o combustível do futuro*. Complexo educacional contemporâneo, 2010.